



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05299101
PUBLICATION DATE : 12-11-93

APPLICATION DATE : 15-06-92
APPLICATION NUMBER : 04180349

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : FURUKAWA SANEHIRO;

INT.CL. : H01M 6/18 H01M 10/36

TITLE : SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM BATTERY USING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a solid electrolyte of high ion conductivity and a lithium battery using it which excels in high-rate discharge characteristic by using a solid electrolyte including a granulelike electrolyte of a large Li content.

CONSTITUTION: A lithium ion conducting solid electrolyte is constituted by sintering a granule-like electrolyte (1) represented by the general formula (1)

$\text{Li}_{1+(4-n)x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (where M is univalent or bivalent cation, when M is univalent cation, $n=1$, when M is bivalent cation, $n=2$, x is 0.1 to 0.5). For concrete example of M in the formula, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ,

Cu^+ are exemplified for univalent cation, and Mg^{2+} ,

Fe^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ,

Ba^{2+} , Ra^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ,

Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} are exemplified

for bivalent cation.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

© EPODOC / EPO

PN - JP5299101 A 19931112
PA - SANYO ELECTRIC CO

© WPI / DERWENT

AN - 1994-028564 [04]
TI - Lithium-ion conductive solid electrolyte - comprises sintered granular electrolyte contg. lithium- mono- or di-valent cation, titanium and phosphate ions
IW - LITHIUM ION CONDUCTING SOLID ELECTROLYTIC COMPRISE SINTER GRANULE ELECTROLYTIC CONTAIN LITHIUM MONO DI VALENCE CATION TITANIUM PHOSPHATE ION
PN - JP5299101 A 19931112 DW199404 H01M6/18 007pp
IC - H01M6/18 ; H01M10/36
MC - L03-E01C
- X16-A02A X16-B01F1 X16-J01C
DC - L03 X16
PA - (SAOL) SANYO ELECTRIC CO

© PAJ / JPO

PN - JP5299101 A 19931112
TI - SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM BATTERY USING THE SAME
AB - PURPOSE: To obtain a solid electrolyte of high ion conductivity and a lithium battery using it which excels in high-rate discharge characteristic by using a solid electrolyte including a granulelike electrolyte of a large Li content.
- CONSTITUTION: A lithium ion conducting solid electrolyte is constituted by sintering a granule-like electrolyte (1) represented by the general formula (1)
$$\text{Li}1+(4-n)\text{xMxTi}2-\text{x}(\text{PO}4)3$$

(where M is univalent or bivalent cation, when M is univalent cation, n=1, when M is bivalent cation, n=2, x is 0.1 to 0.5). For concrete example of M in the formula, Na<+>, K<+>, Rb<+>, Cs<+>, Cu<+> are exemplified for univalent cation, and Mg<2>, Fe<2>, Be<2>, Ca<2>, Sr<2>, Ba<2>, Ra<2>, Mn<2>, Co<2>, Cu<2>, Ni<2>, Zn<2>, Cd<2> are exemplified for bivalent cation.
I - H01M6/18 ; H01M10/36

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-299101

(43) 公開日 平成5年(1993)11月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/18	A			
10/36	A			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

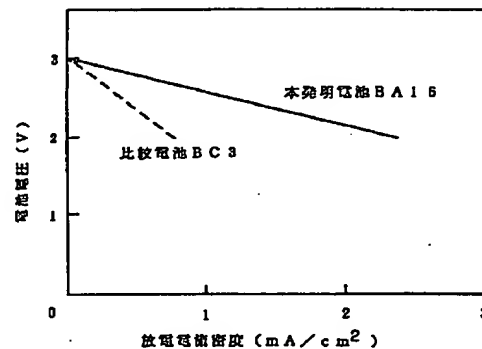
(21) 出願番号	特願平4-180349	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(22) 出願日	平成4年(1992)6月15日	(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-69472	(72) 発明者	西尾 晃治 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)2月18日	(72) 発明者	古川 修弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

(54) 【発明の名称】 固体電解質及びそれを使用してなるリチウム電池

(57) 【要約】

【構成】一般式 (1) $Li_{1+(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)$; [式中、Mは1価又は2価の陽イオン、Mが1価の陽イオンのとき $n=1$ 、Mが2価の陽イオンのとき $n=2$ 、 x は0.1~0.5である。] で表される粒状電解質 (1) が焼結されてなる。

【効果】リチウムイオン導電性に優れているので、高率放電特性に優れたリチウム電池を得ることが可能となる。



も解消したものであり、同項記載の発明に係る固体電解質（以下、「固体電解質（2）」と称する。）は、一般式（1） $Li_{1+(4-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_z$ 〔式中、Mは1価又は2価の陽イオン、Mが1価の陽イオンのとき $n=1$ 、Mが2価の陽イオンのとき $n=2$ 、 x は0.1～0.5である。〕で表される粒状電解質（1）と、それに比し粒径が小さく、且つ、融点が低い粒状電解質（2）とからなる混合物が焼結されてなる。

【0014】このように混合焼結することにより、粒状電解質（1）の各粒子の接触界面に、粒径の小さい粒状電解質（2）の粒子が融着して、粒界の接触面積が増大し、これにより粒界抵抗が小さくなるのである。

【0015】ここで、粒状電解質（2）の粒径が粒状電解質（1）の粒径に比し小さく規制されるのは、粒状電解質（2）を粒状電解質（1）の接触界面に充分に進入させる必要があるからであり、また融点が低いものに規制されるのは、融着を強固にして粒界の接触面積を増大させる必要があるからである。

【0016】粒状電解質（2）の具体例としては、一般式（2） $Li_{1+(4-x)}M_xZr_{2-x}(PO_4)_z$ 〔式中、M、 n 及び x は上記した一般式（1） $Li_{1+(4-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_z$ 中のM、 n 及び x と同じもの又は同じ値である。〕で表されるものが例示される。因みに、 $Li_{1+(4-x)}M_xZr_{2-x}(PO_4)_z$ で表される粒状電解質（2）の融点は約750℃であり、 $Li_{1+(4-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_z$ で表される粒状電解質（1）の融点は約950℃である。

【0017】固体電解質（2）は、たとえば次のようにして得られる。まず、ジルコニア（ ZrO_2 ）と、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と、リン酸アンモニウム（ $NH_4)_2HPO_4$ と、1価又は2価の陽イオンMの酸化物（MO又は M_2O ）とを、陽イオンMが2価イオンの場合はモル比 $2-x : (1+2x) / 2 : 3 : x$ で、また陽イオンMが1価イオンの場合はモル比 $2-x : (1+3x) / 2 : 3 : x / 2$ で混合し、加圧成型してペレット状にした後、800～1000℃の温度で2～8時間焼成する。次いで、このようにして得た焼成物を500メッシュバス程度の粒径に粉砕して粒状電解質（2）を得る。このようにして得た粒状電解質（2）を先に述べた粒状電解質（1）と混合し、加圧成型してペレット状にした後、1000～1200℃の温度で1～3時間かけて焼結する。

【0018】粒状電解質（1）に対する粒状電解質（2）の好適な混合割合は、陽イオンMの種類によって異なる。後述する実施例に示すように、たとえば陽イオンMが Mg^{2+} の場合は、粒状電解質（1）及び粒状電解質（2）の総重量に対して粒状電解質（2）を10重量%を越えない範囲で混合することが好ましく、陽イオンMが Fe^{3+} の場合は、9.5重量%を越えない範囲で混合することが好ましい。通常、陽イオンMの種類を問わ

ず、9.5重量%を越えない範囲で混合することが推奨される。

【0019】請求項4記載の発明に係るリチウム電池は、以上説明した本発明に係る固体電解質が使用されてなるものである。それゆえ、優れた高率放電特性を発現する。電解質以外の他の部材については特に制限されず、リチウム電池用として従来使用されている種々の材料を使用することが可能である。

【0020】すなわち、正極材料（活物質）としては、金属酸化物（ MnO_2 、改質 MnO_2 、重質化 MnO_2 、 MoO_2 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 V_2O_5 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $NiOOH$ など）；金属硫化物（ FeS 、 TiS_2 、又は MoS_2 など）；金属セレン化物（ $TiSe_2$ など）； Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 及び Ni よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属と Li との複合酸化物など、従来既知の種々の材料を使用することができる。

【0021】本発明に係るリチウム電池の正極は、たとえば上記した正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）等の結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラミネート板に圧延して、50～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0022】負極材料についても、リチウム金属、リチウムを吸蔵放出可能な物質（炭素材料、リチウム合金など）など、従来既知の種々の負極材料を、常法に従い使用することができる。

【0023】

【作用】本発明に係るリチウム電池においては、 Li^+ の含有量の多い粒状電解質からなる固体電解質が使用されているので、 Li^+ の含有量の少ない粒状電解質からなる固体電解質が使用されていた従来のリチウム電池に比し、固体電解質中でのリチウムイオンの伝導率が高くなる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0025】（実施例1）

【正極の作製】二酸化マンガン（ MnO_2 ）を、導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのフッ素樹脂と、重量比85：10：5の比率で混練して正極合剤を得た。次いで、この正極合剤を集電体としてのステンレス製の網目状円板に圧延し、250℃で2時間真空下で加熱処理して正極を作製した。

【0026】【負極の作製】鋳造成型によりリチウム金属からなる円板状の負極を作製した。

温度で4時間焼成し、得られた焼成物をメノウ乳鉢中で粉砕して、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ で表される400メッシュパスの5種の粒状電解質を得た。また、上記製法において、酸化チタン(TiO_2)に代えてジルコニア(ZrO_2)を使用したこと以外は同様に、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ で表される500メッシュパスの5種の粒状電解質を得た。次いで、上記各製法により得たx値の同じ粒状電解質同士を、重量比95:5の比率でメノウ乳鉢中で混合し、加圧成型してペレット状にした後、1000°Cの温度で2時間かけて焼結して5種の固体電解質を得た。これらの固体電解質を使用したこと以外は実施例1と同様に、電池BA20~BA24を作製した。電池BA20~BA24のそれぞれについて、実施例1と同様に、イオン導電率を求めた。結果を、先の図3に○でプロットして示す。同図より、x値が0.15~0.45の範囲、特に0.2前後のものが、最も高いイオン導電率を示すことが分かる。

【0035】(実施例5) 酸化チタン(TiO_2)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、リン酸アンモニウム(NH_4) $_2\text{PO}_4$ と、酸化マグネシウム(MgO)とを、メノウ乳鉢中でモル比 $2-x:(1+2x)/2:3:x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)で混合し、加圧成型してペレット状にした後、900°Cの温度で2時間焼成し、得られた焼成物をメノウ乳鉢中で粉砕して、400メッシュパスの粒径の5種の粒状電解質を得た。次いで、これらの粒状電解質をそれぞれ加圧成型してペレット状にした後、1000°Cの温度で2時間かけて焼結して、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ で表されるx値の異なる5種の固体電解質を得た。これらの固体電解質を使用したこと以外は実施例1と同様に、電池BA25~BA29を作製した。電池BA25~BA29のそれぞれについて、実施例1と同様に、イオン導電率を求めた。結果を、先の図3に○でプロットして示す。同図より、xの値が0.15~0.45の範囲、特に0.2前後のものが、最も高いイオン導電率を示すことが分かる。

【0036】(比較例) 酸化チタン(TiO_2)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、リン酸アンモニウム(NH_4) $_2\text{PO}_4$ と、酸化アルミニウム(Al_2O_3)とを、メノウ乳鉢中でモル比 $2-x:(1+x)/2:3:x/2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)で混合し、加圧成型してペレット状にした後、900°Cの温度で2時間焼成し、得られた焼成物をメノウ乳鉢中で粉砕して、400メッシュパスの粒径の

5種の粒状電解質を得た。次いで、これらの粒状電解質を加圧成型してペレット状にした後、1000°Cの温度で2時間かけて焼結して、 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ で表されるx値の異なる5種の固体電解質を得た。これらの固体電解質を使用したこと以外は実施例1と同様に、比較電池BC1~BC5を作製した。比較電池BC1~BC5のそれぞれについて、実施例1と同様に、イオン導電率を求めた。結果を、先の図3に□でプロットして示す。図3より、x値が同じ固体電解質を使用した本発明電池と比較電池を比較した場合、本発明電池は比較電池に比し、イオン導電率が高いことが分かる。また、x値が0.17~0.4程度においては、x値の如何によらず本発明電池の方が比較電池に比し優れていることが分かる。

【0037】図4は、実施例3で作製した電池BA16及び比較例で作製した比較電池BC3の20°Cにおける各高率放電特性を、縦軸に電池電圧(V)を、横軸に放電電流密度(mA/cm^2)をとって示したグラフである。同図より、電池BA16は比較電池BC3に比し高率放電特性に優れていることが分かる。

【0038】叙上の実施例では本発明を扁平型電池に適用する場合の具体例について説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は円筒型、角型など、種々の形状のリチウム電池に適用し得るものである。

【0039】

【発明の効果】本発明に係る固体電解質は、リチウムイオン導電性に優れているので、高率放電特性に優れたリチウム電池を得ることを可能にするなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】扁平型電池の断面図である。

【図2】2種の粒状電解質の重量混合比率とイオン導電率との関係を示すグラフである。

【図3】x値とイオン導電率との関係を示すグラフである。

【図4】高率放電特性図である。

【符号の説明】

BA1 電池

1 正極

2 負極

3 固体電解質

4 正極缶

5 負極缶

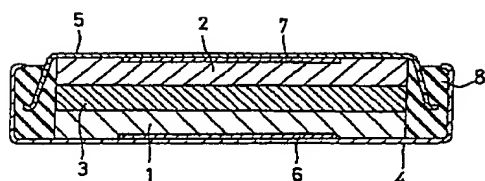
6 正極集電体

7 負極集電体

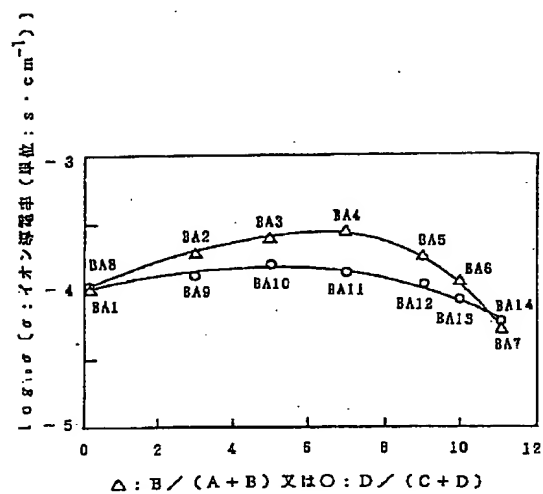
(6)

特開平5-299101

【図1】

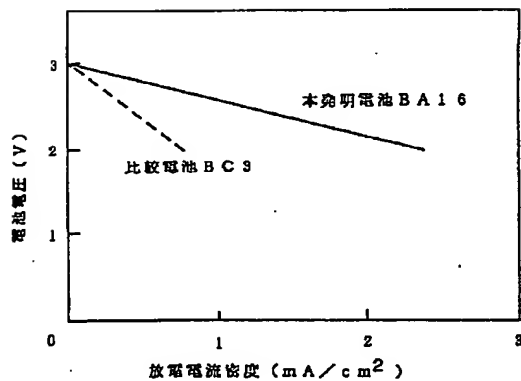


【図2】



A: $\text{Li}_{1.4}\text{MgO}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$
 B: $\text{Li}_{1.4}\text{MgO}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$
 C: $\text{Li}_{1.4}\text{FeO}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$
 D: $\text{Li}_{1.4}\text{FeO}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$

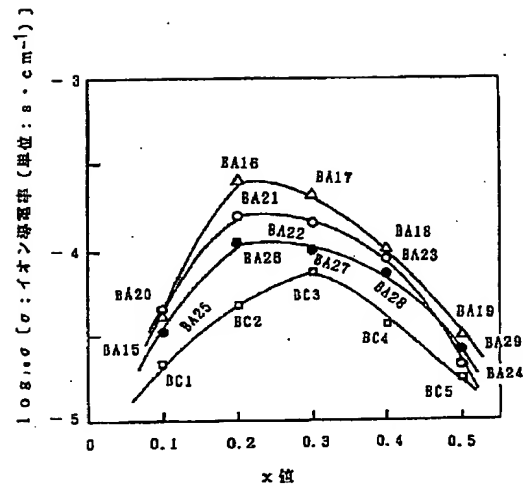
【図4】



(7)

特開平5-299101

【図3】



- Δ $L i_1 + 2xM e_x T i_2 - x(P O_4)_3$
 $: L i_1 + 2xM e_x Z r_2 - x(P O_4)_3 = 93:7$
 \circ $L i_1 + 2xF e_x T i_2 - x(P O_4)_3$
 $: L i_1 + 2xF e_x Z r_2 - x(P O_4)_3 = 85:5$
 \bullet $L i_1 + 2xM e_x T i_2 - x(P O_4)_3$
 \square $L i_1 + xA l_x T i_2 - x(P O_4)_3$